

(19) 日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公期番号

# 特開平11-209713

(43)公開日 平成11年(1999)8月3日

| (51) Int Cl. c<br>C 0 9 J 9/02<br>C 0 8 F 290/14<br>291/02<br>C 0 9 J 151/04<br>161/14 | <b>戦別征号</b>            | FI<br>C09J 9/02<br>C08F 290/14<br>291/02<br>C09J 151/04<br>161/14 |                    |    |    |                    |            |              |              |     |
|--|------------------------|---|--------------------|----|----|--------------------|------------|--------------|--------------|-----|
|  | <u> </u>               | 朱籍查書  | 未請求                |    |    | OL                 | (全 )       | 9 頁)         | 最終頁          | に続く |
| (21) 出願番号  | 特顯平108819              |   | (71) 斑             |    |    |                    | 4          |              |              |     |
| (22) 出願日   | 平成10年(1998) 1月20日<br>· |   | ·····(72) <b>発</b> | •  | 宫本 | 品川区;<br>哲也<br>品川区; | 東區川<br>東品川 | 2 丁目<br>2 丁目 | 5番8号<br>6番8号 |     |
|  |                        |   | (72)発              | 明眷 |    | 品川区                |            |              | 5番8号         | 住友  |
|  |                        |   |                    |    |    |                    |            |              | . /          |     |

(54) 【発明の名称】 異方導電性接着剤

#### (57)【要約】

LCDとTCPとの接続や、TCPとPCB との接続などの微細回路同士の電気的接続において、特 に低温短時間での接続も可能で、且つ、接着性、接続信 頼性、保存安定性、リペア性にも優れる加熱硬化型異方 導電性接着剤を提供する。

【解決手段】ラジカル重合性樹脂として(1) 式の構造 を有するフェノール性水酸基を持った (メタ) アクリロ イル化ノボラック樹脂(A)、有機過酸化物(B)、熱

可盤性エラストマー (C)、マレイミド (D)、アミノ シランカップリング剤(E)、およびこれら樹脂組成物 中に分散された導電粒子(F)を必須成分とし、且つ、 これらの配合割合が重量部にして、

 $(E) / {(A) + (B) + (C) + (D)} = (0.$ 1~10)/100

なる範囲にある異方導電性接着剤。 化1

(式中、R<sub>1</sub>: H又はCH<sub>2</sub>、

R2: H又はCH3、

$$n/(m+n) = 0.3 \sim 0.9/1$$
  
 $m+n=5\sim 10$ 

2004年 9月 2日 15時52分

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】ヲジカル重合性樹脂として(1)式の構造 を有するフェノール性水酸基を持った(メタ)アクリロ イル化ノボラック樹脂(A)、有機過酸化物(B)、熱 可塑性エラストマー(C)、マレイミド(D)、アミノ シランカップリング剤(E)、およびこれら樹脂組成物 中に分散された導電粒子(F)を必須成分とし、且つ、 これらの配合割合が重量部にして、

 $(E) / \{(A) + (B) + (C) + (D)\} = (0.$ 1~10) /100

05 なる範囲にあることを特徴とする異方導電性接着剤。 【化1】

(式中、R<sub>1</sub>: H文はCH<sub>3</sub>、

R<sub>2</sub>: H又はCH<sub>3</sub>、

 $n/(m+n) = 0.3 \sim 0.9/1$ 

 $m+n=5\sim 10$ 

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、LCD(液晶ディ スプレイ)とTCP (テープキャリヤパッケージ) との 接続や、TCPとPCB(プリント回路基板)との接続 などの微細な回路同士の電気的接続に使用される異方導 電性接着剤に関するものである。

[0002]

【従来の技術】近年、接着性樹脂中に導電性粒子を分散 させた異方導電性接着剤が液晶ディスプレイLCDとT CPやTCPとPCBとの接続など各種微細回路接続の 必要性が飛躍的に増大してきており、その接続方法とし て異方導電性接着剤が使用されてきている。この方法 は、接続したい部材間に異方導電性接着剤を挟み加熱加 圧することにより、面方向の隣接端子間では電気的絶縁 性を保ち、上下の端子間では電気的に導通させるもので ある。このような用途に異方導電性接着剤が多用されて きたのは、被着体の耐熱性がないことや微細な回路では 隣接端子間で電気的にショートしてしまうなど半田付け などの従来の接続方法が適用できないことが理由であ る。

【0003】この異方導電性接着剤は、熱可塑タイプの ものと熱硬化タイプのものに分類されるが、最近では熱 可塑タイプのものより、信頼性の優れたエポキシ樹脂系 の熱硬化タイプのものが広く用いられつつある。

【0004】熱可塑タイプの異方導電性接着剤について は、SBS (スチレンープタジエンースチレン)、SI S (スチレンーイソプレン-スチレン) 、SEBS (ス チレン-エチレン-プタジエン-スチレン) *等スチレ*ン 系共重合体が主として用いられてきているが、これら熱 可塑タイプの使用方法は、基本的に溶融融着方式であ り、その作業性は一般的に条件を選べば熱硬化のものに 15 比べて、比較的低温・短時間での適用が可能であり良好 であると考えられるが、樹脂の耐湿性・耐薬品性などが 低いため、接続信頼性が低いため長期環境試験に耐えう るもののではなかった。

【0005】一方、現在主流となっている熱硬化タイプ 20 の異方導電性接着剤は、一般に保存性安定性、硬化性の バランスの良いエポキシ樹脂系の熱硬化タイプが広く用 いられている。しかし、実用上これらの熱硬化タイプの ものは、保存性安定性と樹脂の硬化性を両立させるた め、その硬化反応性から150~200℃の温度で30 25 秒前後加熱、硬化することが必要とされ、たとえば15 0℃以下の温度では実用的な接続時間で樹脂を硬化させ ることは困難であった。

【0006】更に、保存安定性については、例えば、B F<sub>3</sub>アミン錯体、ジシアンジアミド、有機酸ヒドラジ

30 ド、イミダゾール化合物等の潜在性硬化剤を配合した系 のもの等が提案されているが、保存安定性に優れるもの は硬化に長時間または高温を必要とし、低温・短時間で 硬化できるものは逆に保存安定性に劣るといった問題が ありいずれも一長一短があった。

【0007】前記問題点に加えて、熱硬化タイプの異方 導電性接着剤を用いた微細な回路同士の接続作業性にお いて、位置ずれ等の原因によって一度接続したものを被 接続部材を破損または損傷せずに剥離して再度接合 (所 謂リペア) したいという要求が多くでてきている。しか 40 し殆どのものが高接着力、高信頼性といった長所がある 反面、この様な一見矛盾する要求に対しては対応が極め て難しく、満足するものは得られていない。

【0008】特に最近は、LCDモジュールの大画面 化、高精細化、狭額緑化が急速に進み、これに伴って、

45 接続ピッチの微細化や接統の細幅化も急速に進んでき た。このため、たとえば、LCDとTCP接続において は、接続時のTCPののびのため接続パターンずれが生 じたり、接続部が細幅のため接続時の温度でLCD内部 の部材が熱的影響を受けるなどの問題が生じてきた。ま 50 た、TCPとPCBの接続においては、PCBが長尺化 異方導電性接着部

してきたため接続時の加熱によりPCBとしCDが反り、TCPの配線が断線するという問題も生じてきた。 【0009】そこで、より低温で接続することによりこれらの問題を解決することが考えられたが、たとえば、従来の熱可塑性タイプの異方導電性接着剤で接続しようとすると、比較的低温での接続は可能であるが樹脂の耐湿性・耐熱性が低いため接続信頼性が悪いという問題があった。また、熱硬化タイプの主流であるエポキシ樹脂系の異方導電性接着剤で低温で接続しようとすると、樹脂を硬化させるために接続時間を長くする必要があり、実用上適用できるものではなかった。

【0010】低温接続を可能とする異方導電性接着剤として、カチオン重合性物質とスルホニウム塩とを配合した接着性樹脂中に導電性粒子を分散させたもの(特開平7-90237号公報)や、エポキシ樹脂等と4-(ジアルキルアミノ)ビリジン誘導体に導電性粒子を分散させたもの(特開平4-189883号公報)も提案されているが、接着剤樹脂の保存性や被接続回路端子の腐食等の問題があり実用には至っていない。

【0011】さらに、低温接続を可能にするものとして、ラジカル重合性樹脂、有機過酸化物、熱可塑性エラストマー、マレイミドとを配合した樹脂組成物中に導電性粒子を分散させた熱硬化型異方導電性接着剤において、ラジカル重合性樹脂がフェノール性水酸基を有する(メタ)アクリロイル化ノボラック樹脂で有ることを特徴とする異方導電性接着剤も提案されているが、硬化性、作業性、接着性、高温・高湿処理後の接着性、接続信頼性等の全てをバランス良く満足する樹脂系は得られ

ておらず、そのため、より低温短時間で接続でき、且 つ、接着性、接続信頼性、保存安定性、リペア性等に優 れる異方導電性接着剤の要求が強くなっている。

[0012]

05 【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術のこのような問題に鑑みて種々の検討の結果なされたものであり、その目的とするところは、LCDとTCPとの接続や、TCPとPCBとの接続などの微細回路同士の電気的接続において、特に低温短時間での接続も可能で、且つ、接着性、接続信頼性、保存安定性、リペア性にも優れる加熱硬化型異方導電性接着剤を提供しようと

[0013]

するものである。

【課題を解決するための手段】本発明は、ラジカル重合 15 性樹脂として(1)式の構造を有するフェノール性水酸 基を持った(メタ)アクリロイル化ノボラック樹脂

(A)、有機過酸化物(B)、熱可塑性エラストマー

(C)、マレイミド(D)、アミノシランカップリング 剤(E)、およびこれら樹脂組成物中に分散された導電 20 粒子(F)を必須成分とし、且つ、これらの配合割合が 重量部にして、

 $(E) / {(A) + (B) + (C) + (D)} = (0.$ 1~10)/100

なる範囲にあることを特徴とする異方導電性接着剤に関 25 するものである。

[0014]

【化1】

$$CH_{2}-CH-CH_{2}-O-C-C=CH_{2}$$

$$OH$$

$$OH$$

$$OH$$

$$CH_{2}-CH-CH_{2}-O-C-C=CH_{2}$$

$$OH$$

$$R_{1}$$

$$CH_{2}$$

(式中、R<sub>1</sub>: H又はCH<sub>2</sub>、

R<sub>2</sub>: H又はCH<sub>3、・</sub>

 $n/(m+n) = 0.3 \sim 0.9/1$ 

 $m+n=5\sim10$ 

[0015].

【発明の実施の形態】以下、本発明に関して詳細に説明する。本発明の異方導電性接着剤では、アミノシランカップリング剤を入れることが特徴であり、アミノシランカップリング剤を入れることにより、LCD用途のTCPとPCBを接続した場合、低温短時間での接続が可能となり、また、アミノシランカップリング剤が熱圧着時に樹脂組成物(メタアクリロイル化ノボラック樹脂、熱可塑性エラストマー、マレイミド)と被着体(TCP、PCB)とをカップリングする作用を示すため従来のラ

ジカル硬化型の異方導電性接着剤では得られなかった接着性、接続信頼性を得ることが出来る。アミノシランカップリング剤以外のシランカップリング効果は低く、アミノシランカップリング剤のみが本樹脂組成物と被着体とのカップリング効果を比較的低温短時間で得ることが出来る。また、樹脂組成物と被着体とのカップリング効果は加熱することにより発現するため、本発明の異方導電性45 接着剤は保存安定性にも優れているものである。

【0016】本発明におけるアミノシランカップリング 剤は特に限定されるものではなく、単独或いは2種以上 混合して用いても良い。アミノシランカップリング剤と しては、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラ 50 ン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミ

ノエチルアミノメチルトリメトキシシラン、3~アミノ プロピルジメチルエトキシシラン、アリロキシー2-ア ミノエチルアミノメチルジメチルシラン、3ーアミノブ ロビルジエトキシメチルシラン、3-(2-アミノエチ ルアミノブロル) ジメトキシメチルシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル) トリメトキシシラン、3 ーアリルアミノプロピルトリメトキシシラン、2~(2 -アミノエチルチオエチル) ジエトキシメチルシラン、 3~アミノフェノキシジメチルビニルシラン、4~アミ **ノフェノキシジメチルビニルシラン、3~ピペラジノブ** ロピリトリメトキシシラン、3-[2~(アミノエチル アミノエチル) プロピル] トリメトキシシラン、3ーフ エニルアミノプロピルトリメトキシシラン、 3 ーシクロ ヘキシルプロビルトリメトキシシラン、3-ベンジルア ミノプロピルトリメトキシシラン、3-(ビニルベンジ ルアミノプロピリ) トリメトキシシラン、3ー (ビニル ベンジルアミノプロピリ) トリエトキシシラン等が挙げ られる。アミノシランカップリング剤の添加量は、

 $(E) / \{ (A) + (B) + (C) + (D) \} = (0.1 \sim 1.0) / 1.00$ 

であることが好ましい。アミノシランカップリング剤の添加量が0.1 重量%以下であると、樹脂組成物と被着体とのカップリング効果が発現しないための十分な接着性が得られない。また、10重量部以上であると、異方導電性接着剤とした時、アミノシランカップリング剤と樹脂組成物が反応してしまい保存安定性の低下といった問題が生じる。また、アミノシランカップリング剤自身吸水性が有るため、異方導電性接着剤の耐湿性が低下し高温・高湿処理後の接着力、接続信頼性の低下といった問題も生じてくる。

【0011】本発明で用いられるラジカル集合性樹脂と しては、(1)式に表されるフェノール性水酸基を有す る(メタ)アクリロイル化ノボラック樹脂が主として用 いられるが、これに加えて分子中に一個以上の炭素-炭 素二重結合を有し、ラジカル重合可能なものであれば、 単独あるいは2種以上混合して用いても良い。 具体的 に、ラジカル重合可能なものとしては、ビニルエステル 樹脂、ウレタンアクリレート樹脂等のアクリレート類、 不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂など が挙げられる。中でも硬化性と保存性、硬化物の耐熱 性、耐湿性、耐薬品性を兼ね備えたビニルエステル樹 脂、ウレタンアクリレート樹脂を好適に用いる事が出来 る。また、その保存性を確保するために、予めキノン 類、多価フェノール類、フェノール類等の重合禁止剤を 添加することも可能である(例えば、特開平4-146 951号公報など)。さらに硬化性、加熱時の流動性、 作業性を改良するため、トリメチロールプロパントリア クリレート(TMPTA)、ペンタエリスリトールジア リレートモノステアレート、テトラエチレングリコール ジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレ

ートなどのアクリレート類やスチレンなど各種モノマー 類や一般的な反応性希釈剤で希釈して使用することが可 能である。

【0018】本発明で用いられるフェノール性水酸基を 05 有する (メタ) アクリロイル化ノボラック樹脂のラジカ ル重合樹脂中に占める割合は、20wt%~100wt %が好ましい。割合が20%以下であると、異方導電性 接着剤とした時に十分な接着性が得られない。また、フ エノ―ル性水酸基を有する(メタ)アクリロイル化ノボ 10 ラック樹脂とは、(1)式を有するものであり、特に限 定されるものではないが、グリシジル (メタ) アクリレ ートのグリシジル基とノボラック樹脂の水酸基との付加 反応、或いは、(メタ)アクリル酸のカルボキシル基と ノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ基との付加反応等 15 によって得られるものを指す。ここで使用されるノボラ ック樹脂としては、例えばフェノール、クレソール、キ シレノール、プチルフェノール、ノニルフェノール等の アルキルフェノール類、カテコール、レゾルシノール、 ヒドロキノン等の多価フェノール類等とホルムアルデヒ 20 ドとの縮合反応によって得られるものであり、平均核数 は5~10のものである。 異方導電性接着剤とした時 の、接着性、接続信頼性、速硬化性を考慮するとフェノ ール、クレゾールを好適に用いることが出来る。これら のノポラック樹脂とグリシジルメタクリレートの反応 25 は、仕込み比等の反応条件をを変えることにより容易

は、任込み比等の反応条件をを変えることにより容易に、フェノール性水酸基を有する(メタ)アクリロイル化ノボラック樹脂中のフェノール性水酸基と(メタ)アクリロイル基の比をコントロールすることが出来る。 【0019】フェノール性水酸基を有する(メタ)アク

30 リロイル化ノボラック樹脂のフェノール性水酸基と (メタ) アクリロイル基との比は、 n/(m+n) = 0.3 ~0.9/1 が好ましい。 n/(m+n) > 0.9 /1であると、(メタ) アクリロイル基の割合が多くなり、異方導電性接着剤とした場合、硬化性は良好であるが、接35 着性が低下するといった問題が生じてくる。 n/

(m+n) < 0.3 /1であると、異方導電性接着剤とした場合、接着性は良好であるが、硬化性の低下および架橋密度の低下に起因する信頼性の低下といった問題が生じてくる。フェノール性水酸基を有する(メタ)アク40 リロイル化ノボラック樹脂の平均核数m+nは、5~1 0が好ましい。平均核数m+n<5であると、異方導電性接着剤とした場合の硬化性の低下および接着性の低下といった問題が生じてくる。また、m+n>10であると軟化点が高くなり、異方導電性接着剤とした時の流動45 性が不足し十分な接続性が得られない。

【0020】本発明で用いられる有機過酸化物としては特に限定されるものではなく、例えば1,1,3,3-テトラメチルブチルバーオキシー2-エチルヘキサネート、tーブチルバーオキシー2-エチルヘキサネート、tーヘキシルバーオキシー2-エチルヘキサネート、

The second secon

1、1ービス(tーブチルパーオキシ)-3、3、5-トリメチルシクロヘキサン、1、1ービス(tーヘキシルパーオキシ)-3、3、5ートリメチルシクロヘキサン、ビス(4ーtーブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等が挙げられる。これらの過酸化物は単独あるいは硬化性をコントロールするため2種類以上の有機過酸化物を混合して用いることも可能である。また、保存性を改良するため各種重合禁止剤を予め添加しておく事も可能である。さらに樹脂への溶解作業を容易にするため溶剤等に希釈して用いる事もできる。本発明で用いられる有機過酸化物の種類や配合量は各過酸化物を配合した場合の接着剤の硬化性と保存性との兼ね合いで決定されることは当然である。

【0021】本発明で用いられる熱可塑性エラストマー としては特に制限はないが例えばポリエステル樹脂類、 ポリウレタン樹脂類、ポリイミド樹脂、ポリプタジエ ン、ポリプロピレン、スチレンーブタジエンースチレン 共重合体、ポリアセタール樹脂、ポリビニルブチラール 樹脂、ブチルゴム、クロロプレンゴム、ポリアミド樹 脂、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、アクリロ ニトリルーブタジエンーメタクリル酸共重合体、アクリ ロニトリルーブタジエンースチレン共重合体、ポリ酢酸 ビニル樹脂、ナイロン、スチレンーイソプレン共重合 体、スチレンーブチレンースチレンブロック共重合体、 スチレンーエチレンーブチレンースチレンブロック共重 合体、ポリメチルメタクリレート樹脂などを用いること ができる。その中で異方導電性接着剤とした時の接着 性、接続信頼性などの特性を考えるとアクリロニトリル ープタジエンーメタクリル酸共重合体、ポリエステル、 ポリアミド樹脂、ナイロン、ポリビニルブチラール樹 脂、スチレンーエチレンープチレンースチレンプロック 共重合体等をより好適に用いることができる。

【0022】本発明に用いられるマレイミドとしては、ラジカル重合性樹脂と熱可塑性エラストマーとを相溶させる作用を有するものであれば特に制限はないが、一般的に(2)、(3)式に例示される化学構造を有するものを用いる。異方導電性接着剤の使用条件(接続温度、接続時間)や、使用するラジカル重合性樹脂および熱可塑性エラストマーの種類により、その化学構造を選択或いは変更して使用できる。また、ラジカル重合性樹脂と熱可塑性エラストマーの相溶性を、更に向上させるためにアミン変性マレイミド、さらには、アミン変性マレイミドの保存性を上げるために再沈等の操作を行い未反応のアミンを除去したアミン変性マレイミド等も用いることが出来る。

[0023]

【化2】

(式中、R3:1価の有機基)

[0024]

15

10 【化3】 O N - R4-N (3)

(式中、R4:1価の有機基)

O

【0025】本発明に用いられる導電性粒子は、導電性を有するものであれば特に制限するものではなく、ニックル、鉄、銅、アルミニウム、錫、鉛、クロム、コバルト、銀、金など各種金属や金属合金、金属酸化物、カーボン、グラファイト、ガラスやセラミック、プラスチック粒子の表面に金属をコートしたもの等が適用できる。これらの導電性粒子の粒径や材質、配合量は、接続したい回路のピッチやパターン、回路端子の厚みや材質等によって適切なものを選ぶことができる。

【0026】本発明によれば、ラジカル重合性樹脂、有機過酸化物、熱可塑性エラストマーとを配合した接着剤中に導理性粒子を分散させる事により得られる異方導電 10 性接着剤を用いて加熱硬化接続する際、該接着剤中に含まれるマレイミドによってラジカル重合性樹脂と熱可塑性エラストマーとが相溶化されるため、均一分散した状態で硬化し、且つ、ラジカル重合性樹脂としてフェノール性水酸基を有した(メタ)アクリロイル化ノボラック 樹脂およびアミノシランカップリング剤を用いる事から、優れた接着性および接続信頼性が得られ、極めて低温・短時間での接続も可能であり、接着性、接続信頼性、保存安定性、リベア性に優れた異方導電性接着剤が得られる。

0 [0027]

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により説明 する。

[実施例1] (4) 式の構造を有するメタアクリロイル 化フェノールノボラック樹脂 [ n / (m+n) =0.7/1、m+n 45 =8] をメチルエチルケトンに溶解した50%溶液を20 0 萬量部、1,1,3,3,-テトラメチルブチルパーオキシへ キサノエートを5重量部、(5) 式の構造を有するアク リロニトリループタジエン-メタクリル酸共重合体をメチ ルエチルケトンに溶解した20%溶液を500重量部、

50 (6) 式の構造を有するジアミノジフェニルメタン型ピ

異方導電性接着部

特開平11-209713

スマレイミドをテトラヒドロフランに溶解した20%溶液を350重量部、3-アミノプロピルトリエトキシシランを3重量部、Ni/Auメッキポリスチレシ粒子7重量部を混合し、均一に分散させた後、離型処理を施したポリエチレンテレフタレートフィルム上に乾燥後の厚

さが $45\mu$ mになるように流延・乾燥して異方導電性接着剤を得た。

[0028] 【化4】

[0030]

[0029]

$$\begin{array}{c|c}
 & \text{CH}_2\text{-CH}_2 & \text{CH}_2 & \text$$

(1:27wt%、 n:4.0mol%、 分子量:10 0,000)

【0031】[実施例2] 3-アミノブロピルトリエトキシシランを10重量部用いた以外は実施例1と全く同様にして異方導電性接着剤を得た。

【0032】 [実施例3] 3-アミノロビルトリエトキシシランの代わりに2-アミノエチルアミノメチルトリメトキシシランを3重量部用いた以外は実施例1と全く同様にして異方導電性接着剤を得た。

【0033】 [実施例4] 3-アミノプロピルトリエトキシシランを3 重量部に加えて2~アミノエチルアミノメチルトリメトキシシランを3 重量部用いた以外は実施例1と全く同様にして異方導電性接着剤を得た。

【0034】[実施例5](4)式の構造を有するメタアクリロイル化フェノールノボラック樹脂 [n/(m+n)=0.5/1、m+n=8]をメチルエチルケトンに溶解した50%溶液を200重量用いた以外は実施例1と全く同様にして異方導電性接着剤を得た。

【0035】 [ 実施例6 ] (4) 式の構造を有するメタアクリロイル化フェノールノボラック樹脂 [ n / (m+n) =0.7/1、m+n=8] をメチルエチルケトンに溶解した50%溶液を140重量用およびトリメチロールプロバン

トリアクリレート30重量部を用いた以外は実施例1と 全く同様にして異方導電性接着剤を得た。

【0036】 [実施例7] 熱可塑性エラストマーとして 30 飽和共重合ポリエステル(分子景25,000、軟化点120 ℃)をメチルエチルケトンに溶解した50%溶液を20 0重量部用いた以外は実施例1と全く同様にして異方導 電性接着剤を得た。

【0037】 [実施例8] 熱可塑性エラストマーとして 35 エポキシ化スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロ ック共重合体をメチエチルケトンに溶解した20%溶液 を500重量部用いた以外は実施例1と全く同様にして 異方導電性接着剤を得た。

【0038】 [実施例9] ジアミノジフェニルメタン型 40 ビスマレイミドの代わりに (7) 式の構造を有する4, 4 ^-ジアミノジフェニルメタン変性ビスマレイミドを 用いた以外は実施例1と全く同様にして異方導電性接着 剤を得た。

[0039]

5 [化7]

(式中、n=1~10)

【0040】 [比較例1] 3-アミノプロピルトリエト キシシランを抜いた以外は実施例1と全く同様にして異 方導電性接着剤を得た。

【0041】 [比較例2] 3-アミノプロピルトリエト キシシランを0.1 重量部用いた以外は実施例1と全く 同様にして異方導電性接着剤を得た。

【0042】 [比較例3] 3-アミノプロピルトリエト キシシランを33重量部用いた以外は実施例1と全く同 様にして異方導電性接着剤を得た。

【0043】 [比較例4] 3-アミノブロピルトリエト 曩部用いた以外は実施例1と全く同様にして異方導電性 接着剤を得た。

【0044】 [比較例5] 3-アミノプロピルトリエト キシシランの代わりにァーメタクリロキシプロピルトリ メトキシシランを3重量部用いた以外は実施例1と全く 同様にして異方導電性接着剤を得た。

- 10 【0045】 [比較例6] メタアクリロイル化フェノー ルノボラック樹脂 [ n / (m+n) =0.7/1、m+n=8] の代わ りに、(8)式の構造を有するクレゾールノボラック型 ビニルエステルをメチルエチルケトンに溶解した50% 溶液を200重量部用いた以外は実施例1と全く同様に 15 して異方導電性接着剤を得た。
- 【0046】 [比較例7] メタアクリロイル化フェノー ルノボラック樹脂 [ n / (m+n) =0.7/1、m+n=8] の代わ りに、(8)式の構造を有するクレゾールノボラック型 ピニルエステルをメチルエチルケトンに溶解した50% キシシランの代わりにビニルトリメトキシシランを3重。 20 溶液を140重量部およびトリメチロールプロパントリ アクリレートを30重量部用いた以外は実施例1と全く 同様にして異方導電性接着剤を得た。

[0047] [化8]

25

(式中、n=5)

【0048】実施例および比較例で使用した原料一覧を 表1に、配合量および接着力、接続信頼性、保存性の評 価結果を表2、表3に示す。 [0049] 【表1】

# 異方導電性接着剤

特開平11-209713

|                | 物質名                                       |                   | n     | m+n. |
|----------------|---|-------------------|-------|------|
| ラジカル賞合性樹脂 G    | メタアクリロイル化フェノールノボラック検閲                     |                   | m+n   |      |
| н              | メタアクリロイル化フェノールノボラック機段                     | (4) 式             | 0.7/1 | . 8  |
| $\tilde{i}$    | クレンケーリー・クラックを対け                           |                   | 0.5/3 | В    |
|                | クレゾールノボラック型ビニルエステル                        | (8) 式             | _     |      |
| <b>下模通数化物</b>  | トリメチロールプロバントリアクリレート                       |                   |       | T    |
|                | 1. 1. 3, 3-71917877 8811 -142 2178479/1-1 |                   |       |      |
| かり立体エラストマー K   | アクリロニトリループタジエンーメタクリル歴共富合体                 | (5)式              |       |      |
| L              | 監視天息台ボリエステル 分子帯25 000 数化点120%             | 3.27.22           |       |      |
| M              | プロ・インイピステレンーステレシーフ。 チレン・ステレンフ・ロック共 至合体    |                   |       |      |
| 100位拉子         | Ni/Auメッキポリスチレン粒子 平均粒径 5μm                 |                   |       |      |
| N N N          | ジアミノジフェニルプロパン型ピスマレイミド                     | (6) <del>st</del> |       |      |
|                | 4, 4 -ジアミノジフェニルメタン変性ピスマレイミド               |                   |       |      |
| マミノシランカップリング剤P | 3-アミノブロビルトリエトキシシラン                        | (7) 式             |       |      |
| G              | 2-アミノエチルアミノメチルトリメトキシシラン                   |                   |       |      |
| R              | 3-アミノプロビルトリメトキシシラン                        |                   |       |      |
| 【ニルシタンカップリング剤  | ビニルトリメトキシシニ・                              |                   |       |      |
| 「タクリルシランカップリング | オーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン                    |                   |       |      |

[0050]

【表2】

|                                       | <b>基 旅 例</b> |              |          |               |             |            |           |  |            |  |
|---------------------------------------|--------------|--------------|----------|---------------|-------------|------------|-----------|--|------------|--|
| 244 204 24                            |              | 2            | 3        | 4             | S           | 6          | 7         | 8  | 9          |  |
| ランカル重合性研究 G バルエチェケトンSOX事液             | 200          | 300          | 200      | 200           |             | 140        | 200       | 200  | 200        |  |
| H メチルエテルケトン50%音位                      | ļ            | <del> </del> |          |               | 200         | 1          | 1         | 1  | ╁╌┷╌       |  |
| ・ チャルエチルクチン5の公式を                      |              | <u> </u>     | ļ        |               |             |            | 1         | <b></b>  | 1          |  |
| 有機過酸化物                                |              | <del> </del> | <u> </u> | l             |             | 20         |           | T  |            |  |
| 制可塑性エラストマード ノテルエテルケトン206周波            | 5            | 5            | 5        | 5             |             | 5          | 5         | 5  | 5          |  |
|                                       | 500          | <u> </u>     | 500      | 500           | 500         | <b>Z00</b> |           | <del>                                     </del> | 500        |  |
| □ メチルエチルクトンさの水溶液<br>M メチルエチルクトン20%溶液  |              | <del> </del> |          |               | <u> </u>    | I          | 200       |  |            |  |
| 理定性粒子                                 | 7            |              |          |               |             |            |           | 500  | !          |  |
| イレイミド N テトラヒト・ロファンスの大学法               | 350          | 7            |          | 7             | 7           | . 7        | 7         |  | 7          |  |
| Q テトラド カフラン20% 注決<br>アミノシランカップリング 却 P | 350          | 350          |          | 350_          | 350         | 350        | 150       | 350  | L          |  |
|                                       | <b>a</b>     |              | <u> </u> | <del> </del>  | <b> </b>    |            | L         |  | 350        |  |
| Q .                                   | 4            | 29           |          | 3             | <u>a</u>    |            | 3         |  | 3          |  |
| Ŕ                                     |              | <del> </del> |          | <u> </u>      | <b></b>     | L          | <u> </u>  |  |            |  |
| ビニルシランカップリング割                         | ~~~~~        | <del></del>  | 3        | <del></del> - | <del></del> |            |           |  |            |  |
| タクリルシランカップリングを                        |              |              |          | <del></del>   | h           | <b></b>    |           |  |            |  |
| E)/(A)+(B)+(C)+(D))                   | 1,1/100      | 3.8/100      | 1,1/100  | 22/100        | 1,1/100     | 11 22      | 7 7 7 7 7 |  |            |  |
| 支着注度(g/om) 初級値                        | 1000         | 1400         | 1100     | 1400          |             | 1.1./100   | 1.1/100   | 1.1/100  | 1.1/100    |  |
|                                       | 900          | 1200         | 900      | 1100          | 1200        | 1000       | 990       | 1000   | 1300       |  |
| 生納度類性(豆) 初期値                          | 1.1          | 1.2          | 1.1      | 12            | 1000        | 800        | 800       | 1000   | 1100       |  |
| 処理機                                   | 1.2          | 1,4          | 12       | 13            | 1.3         | 1.1        | 1.2       | 1.2  |            |  |
| ¥存性                                   |              | Ö            | 6        | 23            | - 14        | 1.3        | 13        | 1.4  | <u>1.2</u> |  |

[0051]

35 【表3】

異方導電性接着剤

特開平11-209713

#### 表 3

|                            | 上 蛟 例 |                |           |  |              |               |  |  |  |
|----------------------------|-------|----------------|-----------|--|--------------|---------------|--|--|--|
|                            | 1     | 2              | 3         | 4 _  | 5            | 6             | 7  |  |  |
| ラジカル車合体樹脂 G 好みぶかり2509落液    | 200   | 200            | 200       | 200  | 200          |               | <del>                                     </del> |  |  |
| <u> </u>                   |       | 7              |           | 1  |              | 1             | <del> </del>                                     |  |  |
|                            |       |                |           |  |              | 200           | 140  |  |  |
| J                          | L     | 1              |           | T  |              | 1             | 30   |  |  |
| <b>有機過酸化物</b>              | S     | 5              | 5         | 5  | 5            | 5             | 5  |  |  |
| 熱可塑性エラストマード メチルエチルクトン20%溶液 | 500   | 500            | 500       | 500  | 500          | 500           | 500  |  |  |
| し メテルエテルクトン50x溶液           |       |                |           | <del>                                     </del> |              | - 300         | 300_   |  |  |
| M メテルエチルケトン20%音符           |       | <del> </del> - |           | <del> </del>                                     | <del> </del> | <del> </del>  | <del> </del>                                     |  |  |
| <b>英麗性粒子</b>               | 7     | 7              | 7 .       | 7  | 7            | 7             |  |  |  |
| マレイミド N デトラとドロフラン20%溶液     | 350   | 350            | 350       | 350  |              | <del></del>   | 7  |  |  |
| O デトラヒト・ロフラン204深液          |       |                |           | 330  | 380          | 320           | 350  |  |  |
| アミノシランカップリング剤 P            |       | 0.1            | 33        | <del> </del>                                     | <del> </del> | <del> </del>  | <del></del>                                      |  |  |
| Q                          |       |                | - 33      | <del> </del>                                     | <del></del>  | 3             | 3  |  |  |
| R                          |       | <b></b>        | <u> </u>  | <del> </del> -                                   | <del> </del> | <del></del> - |  |  |  |
| ピニルシランカップリング剤              |       | 1              |           | <del> </del>                                     |              | <b> </b>      |  |  |  |
| メタクリルシランカップリング刺            |       | <del> </del>   |           | 3  | <u> </u>     | <b> </b>      | <b> </b>   |  |  |
| (E)/{(A)+(B)+(C)+(D)}      | 0/100 | 0.04/100       | 12/100    | 1.1/100  | 1.1/100      | 1.1/100       | 4 4 4 4 4 4 4                                    |  |  |
| 医擠強性(g/cm) 初期値             | 500   | 500            | 1500      | '50D   | 500          | 600           | 1.1/100  |  |  |
|                            | 200   | 300            | 800       | 300  | 300          |               | 500  |  |  |
| 接続信頼性(Ω) 初期値               | 1,2   | 1.2            | 2.4       | 1.3  | 1.2          | 500           | 400  |  |  |
|                            | 1.4   | 13             |           |  |              | 1.2           |  |  |  |
| <b>条存性</b>                 | Ö     | 0              | open<br>× | 1.4  | 13           | 1.4           | 13   |  |  |

#### 【0052】1. 評価サンプルの作製

被着体は銅箔/ポリイミド=  $25/75\mu m$ に $0.5\mu$  mの錫メッキを施したTCP(ピッチ0.30mm、端子数60本)と0.8mm厚4層板(FR-4)内層・外層銅箔 $18\mu m$ フラッシュ金メッキPCB(ピッチ0.30mm、端子数60本)を用いた。

【0053】2. 接着強度測定方法

130℃、30kg/cm²、15sの条件で圧着し、 90°剥離試験によって評価を行った。

【0054】3. 接統信頼性測定方法

サンプル作製直後および温度85℃、湿度85%、10 0時間放置後の接続抵抗を測定した。測定できないもの を導通不良(OPEN)とした。

【0055】4. 保存性測定方法

異方導電性接着剤を25℃雰囲気中に2週間保存後、1 25 30℃、30kg/cm²、15sの条件で圧着し、接 続抵抗を測定した。1.5Ω以下を○、1.5以上を× とした。

[0056]

【発明の効果】本発明の異方導電性接着剤を用いること 30 により130℃前後の低温での微細な回路電極の接続が 可能であり、且つ作業性、長期信頼性に優れた異方導電 性接着剤を得ることが出来る。

# フロントページの続き

(51) Int. Cl. 8

識別記号

H01B 1/20

// CO9J 4/06

FI

H01B 1/20

C09J 4/06

D

- (19) Japan Patent Office (JP)
- (12) Publication of Patent Application (A)
- (11) Publication Number of Patent Application: JP-A-11-209713
- (43) Date of Publication of Application: August 3, 1999
- (51) Int. Cl. 6 Identification Mark

C09J 9/02

C08F 290/14

291/02

C09J 151/04

161/14

F1

C09J 9/02

C08F 290/14

291/02

C09J 151/04

161/14

Request for Examination: Not made

Number of Claim: 1

- OL (Total Pages: 9) Continued to the last page
- (21) Application Number: Hei 10-8819
- (22) Application Date: January 20, 1998
- (71) Applicant 000002141

Sumitomo Bakelite Co., Ltd.

(72) Inventor Tetsuya MIYAMOTO

c/o Sumitomo Bakelite Co., Ltd.,

5-8, Higashi-Shinagawa 2-chome, Shinagawa-ku, Tokyo, Japan

Shinagawa-ku, Tokyo, Japan

- (72) Inventor Masakazu KAWADA

  c/o Sumitomo Bakelite Co., Ltd.,

  5-8, Higashi-Shinagawa 2-chome,
- (54) [Title of the Invention]

  ANISOTROPIC ELECTRICALLY CONDUCTIVE ADHESIVE

#### (57) [Abstract]

[Problem] To provide an anisotropic electrically conductive adhesive of a thermosetting type which is capable of performing a connection in a short period of time particularly at a low temperature in an electric connection between fine circuits such as an LCD and a TCP, the TCP and a PCB, or the like and, also, is excellent in adhesiveness, connection reliability and a repair property.

[Means for Resolution] The above problem is solved by an anisotropic electrically conductive adhesive containing, as essential components, (A) a (meth)acryloyl novolac resin having a phenolic hydroxyl group which has a structure represented by the formula (1) as a radically polymerizable resin, (B) an organic peroxide, (C) a thermoplastic elastomer, (D) a maleimide, (E) an aminosilane coupling agent and (F)

electrically conductive particles dispersed in a composition of these resins, in which mixing ratios of these resins in terms of parts by weight are in the range of the following expression:  $(E)/\{(A)+(B)+(C)+(D)\}=(0.1 \text{ to } 10)/100$ . Chemical Formula 1 is

(1)

(in the formula,  $R_1$ : H or  $CH_3$ ,  $R_2$ : H or  $CH_3$ , n/(m+n)=0.3 to 0.9/1, m+n= from 5 to 10).

[Claims]

[Claim 1]

An anisotropic electrically conductive adhesive comprising, as essential components, (A) a (meth)acryloyl novolac resin having a phenolic hydroxyl group which has a structure represented by the formula (1) as a radically polymerizable resin, (B) an organic peroxide, (C) a thermoplastic elastomer, (D) a maleimide, (E) an aminosilane coupling agent and (F) electrically conductive particles dispersed in a composition of these resins, in which mixing ratios of these resins in terms of parts by weight are in the range of the following expression:

 $(E)/\{(A)+(B)+(C)+(D)\}=(from 0.1 to 10)/100.$ [Chemical Formula 1]:

(1)

(in the formula,  $R_1$ : H or  $CH_3$ ,  $R_2$ : H or  $CH_3$ , n/(m+n) = from 0.3 to 0.9/1, <math>m+n = from 5 to 10)

[Detailed Description of the Invention]

[Technical Field to which the Invention Belongs]

The present invention relates to an anisotropic electrically conductive adhesive for use in an electric connection between fine circuits, for example, a connection between an LCD (liquid crystal display) and a TCP (tape carrier package), or a connection between the TCP and a PCB (printed circuit board).

[0002]

[Prior Art]

Recently, a need for various types of connections between fine circuits such as a connection between a liquid crystal display LCD and a TCP or a connection between the TCP and a PCB has rapidly been increased and, as a connection method, an anisotropic electrically conductive adhesive, namely, the anisotropic electrically conductive adhesive prepared by dispersing electrically conductive particles in an adhesive resin has been used. In this method, the anisotropic electrically conductive is interposed between

components to be connected with each other and, then, heat-pressed to attain electric conduction between top and bottom terminals, while maintaining electric insulation between adjacent terminals in a direction of plane. The reason why the anisotropic electrically conductive adhesive has been used in many cases for such applications as described above is because a material to be adhered is not thermally resistant or a conventional connection method such as soldering which causes a short circuit between adjacent terminals in the fine circuit can not be applied.

This anisotropic electrically conductive adhesive is classified into two types, namely, a thermoplastic type and a thermosetting type. As a recent trend, an epoxy resin-based anisotropic electrically conductive adhesive of the thermosetting type which is excellent in reliability has more widely been used than the anisotropic electrically conductive adhesive of the thermoplastic type.

[0004]

[0003]

As for the anisotropic electrically conductive adhesive of the thermoplastic type, styrene-based copolymers such as SBS (styrene-butadiene-styrene), SIS (styrene-isoprene-styrene) and SEBS (styrene-ethylene-butadiene-styrene) have mainly been used. These anisotropic electrically conductive adhesives of the thermoplastic type are fundamentally used by

a fuse-bonding method. Workability thereof is ordinarily considered better than those of the thermosetting type since those of the thermoplastic type can be applied at a relatively low temperature and for a short period of time, so long as working conditions are appropriately selected. However, since moisture resistance/chemical resistance of the resin contained in the anisotropic electrically conductive adhesives of the thermoplastic type is low, they are low in connection reliability and, accordingly, can not stand for a long-term environmental test.

[0005]

On the other hand, as for the anisotropic electrically conductive adhesive of the thermosetting type which is now in the mainstream, the epoxy-based anisotropic electrically conductive adhesive of the thermosetting type which has a well-balanced relation between a storage property and a curing property has ordinarily been widely used. However, since it is necessary to simultaneously have the storage property and the curing property of the resin and also, from the standpoint of a curing reaction property thereof, to perform heat-curing for about 30 seconds at a temperature of from 150 to 200 °C, it is difficult to cure the resin within a practical time duration at a temperature of, for example, 150 °C or less.

Further, in reference to the storage property, such

systems as mixed with a latent curing agent, for example, a BF<sub>3</sub> amine complex, dicyandiamide, a hydrazide of an organic acid or an imidazole compound have been proposed. There is one which is excellent in the storage property but requires a long period of time and a high temperature for curing and there is another one which can cure for a short period of time at a low temperature but has a problem of a low storage property. Therefore, there is none which satisfies all of these conditions.

[0007]

In addition to the aforementioned problems, connection operation of fine circuits therebetween by using the anisotropic electrically conductive adhesive of the thermosetting type, a requirement for reconnecting (so-called repair) a component which is once connected but peeled off because of misalignment or other reasons with a care of neither breaking nor damaging it is often raised. However, most of the anisotropic electrically conductive adhesives of the thermosetting type advantageously have high adhesion force and high reliability but hardly comply with such contradictory requirements as described above and, therefore, there are none which satisfies these properties and requirements.

[8000]

Recently, in particular, a LCD module inclined to have a large screen, a high precision and a narrow picture frame

has rapidly been developed. Along with such development, a finer connection pitch or a smaller connection width has rapidly been advanced. For this account, there causes a problem in that, for example, when the LCD and the TCP are connected with each other, a misalignment of a connection pattern is generated due to an elongation of the TCP at the time of connection or a component inside the LCD is thermally affected by heat generated at the time of connection due to a small width of a connection portion. Further, in a case in which the TCP and the PCB are connected with each other, there causes a problem in that, since PCB is inclined to have a long web, the PCB and LCD are curled by heat generated at the time of connection, to thereby break wiring of the TCP.

Then, in order to solve these problems, it has been considered to perform connections at a lower temperature than before. For example, when a connection is performed by using a conventional anisotropic electrically conductive adhesive of the thermoplastic type, there is a problem in that, although it is possible to attain the connection at a relatively low temperature, since moisture resistance/thermal resistance of the resin is low, connection reliability is unfavorable. Further, when the connection is performed at a low temperature by using the epoxy resin-based anisotropic electrically conductive adhesive which is in the mainstream of the

thermosetting type, a long period of time is required for curing the resin and, accordingly, this adhesive is also not practicable.

[0010]

As for anisotropic electrically conductive adhesives which allow a low temperature connection to be performed, a case in which electrically conductive particles are dispersed in an adhesive resin comprising a cationic polymerizable substance and a sulfonium salt (JP-A No. 7-90237), and another case in which electrically conductive particles are dispersed in an epoxy resin or the like and a 4-(dialkylamino)pyridine derivative (JP-A No. 4-189883) have also been proposed. However, these proposals are not satisfactory for practical applications due to problems in, for example, a storage property of the adhesive resin and corrosion of connected circuit terminals.

[0011]

Further, as an article which allows the low temperature connection to be performed, the anisotropic electrically conductive adhesive of the thermosetting type in which electrically conductive particles are dispersed in a resin composition comprising a radically polymerizable resin, an organic peroxide, a thermoplastic elastomer and a maleimide and which is characterized in that the radically polymerizable resin is a (meth)acryloyl phenolic novolac resin having a

phenolic hydroxylic group is also proposed. However, a resin system which satisfies all of properties, for example, a curing property, workability, adhesiveness, adhesiveness after treatment at high temperature/high humidity and connection reliability in a well-balanced manner has not been obtained. For this account, there is a strong demand for an anisotropic electrically conductive adhesive which can perform a low temperature connection and is excellent in adhesiveness, connection reliability, a storage property, a repair property and the like.

[0012]

[Problems that the Invention is to Solve]

The present invention has been achieved as a result of various types of intensive studies in view of these problems of the prior art and an object thereof is to provide an anisotropic electrically conductive adhesive of a thermosetting type which is capable of performing a connection in a short period of time particularly at a low temperature in an electric connection between fine circuits such as an LCD and a TCP, the TCP and a PCB, or the like and, also, is excellent in adhesiveness, connection reliability and a repair property.

[Means for Solving the Problems]

The present invention relates to an anisotropic electrically conductive adhesive comprising, as essential

components, (A) a (meth)acryloyl novolac resin having a phenolic hydroxyl group which has a structure represented by the formula (1) as a radically polymerizable resin, (B) an organic peroxide, (C) a thermoplastic elastomer, (D) a maleimide, (E) an aminosilane coupling agent and (F) electrically conductive particles dispersed in a composition of these resins, in which mixing ratios of these resins in terms of parts by weight are in the range of the following expression:

$$(E)/\{(A)+(B)+(C)+(D)\}=(0.1 \text{ to } 10)/100.$$

[0014]

[Chemical Formula 1]

(1)

(in the formula,  $R_1$ : H or  $CH_3$ ,  $R_2$ : H or  $CH_3$ , n/(m+n)= from 0.3 to 0.9/1, m+n= from 5 to 10)

[0015]

[Mode for Carrying Out the Invention]

Hereinafter, the present invention is described in detail. An anisotropic electrically conductive adhesive according to the present invention is characterized by comprising an aminosilane coupling agent. By comprising the

aminosilane coupling agent, when a TCP for use in an LCD and a PCB are connected with each other, the TCP and the PCB can be connected with each other at a low temperature for a short period of time and, further, since the aminosilane coupling agent exhibits an action of coupling a resin composition a (meth)acryloyl novolac resin, a thermoplastic elastomer and maleimide) and a component to be connected (TCP or PCB) at the time of thermocompression, adhesiveness and connection reliability having such an extent as can not be obtained by a conventional anisotropic electrically conductive adhesive of a radically curing type can be obtained. Other silane coupling agents than the aminosilane coupling agent are low in an effect of coupling the present resin composition and the component to be connected and only the aminosilane coupling agent can obtain the effect of coupling the present resin composition and the component to be connected at a relatively low temperature and for a short period of time. Further, since the effect of coupling the present resin composition and the component to be connected can be exhibited by heating, the anisotropic electrically conductive adhesive according to the present invention is excellent also in the storage property. [0016]

The aminosilane coupling agents according to the present invention are not particularly limited and may be used each individually or in combinations thereof. Examples thereof

3-aminopropyl trimethoxy silane, 3-aminopropyl triethoxy silane, 2-aminoethyl aminomethyl trimethoxy silane, 3-aminopropyl dimethyl ethoxy silane, allyloxy-2-aminoethyl aminomethyl dimethyl silane, 3-aminopropyl ethoxy methyl silane, 3-(2-aminoethyl aminoproyl)trimethoxy methyl silane, aminoproyl)trimethoxy 3-(2-aminoethyl silane, allylaminopropyl trimethoxy silane, 2-(2-aminoethyl thioethyl)diethoxy methyl silane, 3-aminophenoxy dimethyl vinyl silane, 4-aminophenoxy dimethyl vinyl silane, 3-3-[2-(aminoethyl trimethoxy silane, piperazinopropyly aminoethyl)propyl]trimethoxy silane, 3-phenyl aminopropyl trimethoxy silane, 3-cyclohexyl propyl trimethoxy silane, 3-benzyl aminopropyl trimethoxy silane, 3-(vinyl benzyl 3-(vinyl aminopropyly)trimethoxy silane and aminopropyly) triethoxy silane. An amount of the aminosilane coupling agent to be added is preferably in the relation of:  $(E)/\{(A)+(B)+(C)+(D)\}=(0.1 \text{ to } 10)/100.$  When the amount of the aminosilane coupling agent to be added is 0.1% by weight or less, since an effect of coupling between the resin composition and the component to be connected is not exhibited, sufficient adhesiveness can not be obtained. Further, when it is 10 parts by weight or more, when it is contained in the anisotropic electrically conductive adhesive, the aminosilane coupling agent and the resin composition are allowed to react with each other and a problem, such as deterioration of the storage

property, is generated. Further, since the aminosilane coupling agent itself has a water-absorbing property, moisture resistance of the anisotropic electrically conductive adhesive is deteriorated and, then, problems such as deterioration of adhesion force and connection reliability after treatment at a high temperature and a high humidity is generated.

[0017]

As for the radically polymerizable resin to be used in the present invention, a (meth) acryloyl novolac resin having a phenolic hydroxyl group as represented by the formula (1) is mainly used. Other resins, in addition to this resin, which have at least one carbon-carbon double bond and are polymerizable may be used either each individually or in combinations thereof. Specific examples of radically polymerizable resins include a vinyl ester resin, acrylates such as a urethane acrylate resin, an unsaturated polyester resin and a diallylphthalate resin. Among these resins, the vinyl ester resin and the urethane resin which simultaneously have a curing property and a storage property and, thermal resistance, moisture resistance and chemical resistance of a cured product can favorably be used. Further, in order to secure the storage property, it is possible to add in advance a polymerization inhibitor such as any one of quinones, polyphenols and phenols (for example, JP-A No. 4-146951).

Still further, in order to improve the curing property, fluidity at the time of heating and workability, it is possible to dilute these resins with any one of acrylates such as trimethylolpropane triacrylate (TMPTA), pentaerythritol diallylate monostearate, tetraethylene glycol diacrylate and pentaerythritol tetraacrylate, styrene monomers such as styrene or an ordinary reactive diluent and, then, the thus-diluted resin can be used.

[8100]

A ratio of the (meth)acryloyl novolac resin having a phenolic hydroxyl group to be used in the present invention in the radically reactive resin is preferably from 20% by weight to 100% by weight. When the ratio is 20% by weight or less, the anisotropic electrically conductive adhesive comprising the resin of such ratio as described above can not obtain sufficient adhesiveness. Further, the (meth) acryloyl novolac resin having a phenolic hydroxyl group, which means a compound having a structure represented by the formula (1), is not particularly limited and referred to a resin prepared by allowing a glycidyl group of glycidyl (meth)acrylate and an hydroxyl group of the novolac resin to perform an addition polymerization or by allowing a carboxyl group of (meth) acrylic acid and an epoxy group of the novolac-type epoxy resin to perform an addition polymerization or the like. The novolac resin to be used on this occasion is, for example, a resin

prepared by a condensation reaction between, for example, any one of phenol, cresol, xylenol, alkyl phenols such as butyl phenol and nonyl phenol or any one of polyphenols such as catechol, resorcinol or hydroquinone and formaldehyde and has an average nuclear number of from 5 to 10. In a case of formed into anisotropic an adhesive, phenol or cresol advantageously be used when adhesiveness, connection reliability and a rapid curing property of the anisotropic electrically conductive adhesive comprising such resin as described above are taken into consideration. In the reaction between any one of these novolac resins and a glycidyl methacrylate, by changing reaction conditions such as loading ratios, a ratio of the phenolic hydroxyl group and the (meth)acryloyl group in the (meth)acryloyl novolac resin having a phenolic hydroxyl group can easily be controlled. [0019]

The ratio of the phenolic hydroxyl group and the (meth)acryloyl group of the (meth)acryloyl novolac resin having a phenolic hydroxyl group is preferably in the relation of n/(m+n)=0.3 to 0.9/1. When it is in the relation of n/(m+n)>0.9/1, the ratio of the (meth)acryloyl group is increased and in the anisotropic electrically conductive adhesive comprising such resin as described above, the curing property is favorable but there is a problem in that the adhesiveness is deteriorated. When it is in the relation of

HANDER STREET

n/(m+n)<0.3/1, in the anisotropic electrically conductive adhesive comprising such resin as described above, the adhesiveness is favorable but there is a problem in that the curing property is deteriorated and a linking density is deteriorated and, accordingly, reliability is deteriorated. An average nuclear number (m+n) of the (meth)acryloyl novolac resin having a phenolic hydroxyl group is preferably from 5 to 10. When the average nuclear number is in the relation of (m+n)<5, in the anisotropic electrically conductive adhesive comprising such resin as described above, there is a problem in that the curing property is deteriorated and the adhesiveness is deteriorated. Further, when it is in (m+n)>10, a softening point of the resin is elevated and, in the anisotropic electrically conductive adhesive comprising such resin as described above, fluidity comes to be insufficient and, accordingly, a sufficient adhesiveness can not be obtained.

[0020]

The organic peroxide to be used in the present invention is not particularly limited. Examples of such organic peroxides include 1,1,3,3-tetramethyl butyl peroxy-2-ethylhexanate, t-butyl peroxy-2-ethylhexanate, t-hexyl peroxy-2-ethylhexanate, 1,1-bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethyl cyclohexane, 1,1-bis(t-hexylperoxy)-3,3,5-trimethyl cyclohexane, and bis(4-t-butyl cyclohexyl)peroxy

dicarbonate. These peroxides can be used each individually or in the form of a mixture of two or more to control the curing property. It is possible to add in advance various types of polymerization inhibitors in order to improve the storage property. It is also possible to dilute the peroxide with a solvent or the like to facilitate an operation of dissolving it into the resin. It is of course understood that a choice of the kind and an amount of the peroxide to be used is determined according to desired properties, that is, the curing property and the storage property of the adhesive after mixed with any one of various types of peroxides.

[0021]

The thermoplastic elastomer to be used in the present invention is not particularly limited. Examples of such thermoplastic elastomers include polyester resins, polyurethane resins, a polyimide resin, polybutadiene, polypropylene, a styrene-butadiene-styrene copolymer, polyacetal resin, a polyvinylbutyral resin, butyl rubber, chloroprene rubber, a polyamide resin, an acrylonitrilebutadiene copolymer, an acrylonitrile-butadiene-methacrylic acid copolymer, an acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer, a polyvinyl acetate resin, nylon, a styrene-isoprene copolymer, a styrene-butylene-styrene block copolymer, ethylene-butylene-styrene block copolymer, a polymethyl methacrylate resin. When characteristics such

2000年間の日本の日本日日

adhesiveness and connection reliability of the anisotropic electrically conductive adhesive comprising such resin as described above are taken into consideration, among these resins, an acrylonitrile-butadiene-methacrylic acid copolymer, a polyester, a polyamide resin, nylon, a polyvinylbutyral resin and a styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer are more preferably used.

The maleimide to be used in the present invention is not particularly limited so long as it has an action of allowing the radically polymerizable resin and the thermoplastic elastomer to be compatible with each other. Ordinarily, such maleimides as having any one of the chemical structures represented by the formulas (2) and (3) are used. Any of these chemical structures can be selected or changed depending on usage conditions (connection temperature and connection time) of the anisotropic electrically conductive adhesive, the types of the radically polymerizable resin and the thermoplastic In order to further improve compatibility of the elastomer. radically polymerizable resin and the thermoplastic elastomer therebetween, an amine-modified maleimide, particularly such amine-modified maleimide as has been deprived of unreacted amine by an operation such as reprecipitation in order to improve the storage property of the former amine-modified maleimide can further be used.

[0023]

[Chemical 2]

(2)

(in the formula, R3: monovalent organic group)
[0024]
[Chemical 3]

(3)

(in the formula, R4: monovalent organic group)
[0025]

The electrically conductive particles to be used in the present invention are not particularly limited so long as they have electric conductivity. Metals such as nickel, iron, copper, aluminum, tin, lead, chromium, cobalt, silver and gold, metallic alloys, metallic oxides, and carbon, graphite, glass, ceramic and plastic particles having metallic coatings thereon and the like can be applied. The diameter, material, and blending ratio to the resin composition of the electrically conductive particles can appropriately bе determined dependent on the pitch or pattern of circuits to be connected, and the thickness or material of the circuit terminal. [0026]

20

on Howell a fight, with

According to the present invention, when a heat-curing connection is performed by using the anisotropic electrically conductive adhesive to be obtained by dispersing electrically conductive particles in an adhesive in which the radically polymerizable resin, the organic peroxide and the · thermoplastic elastomer are mixed together, since the radically polymerizable resin and the thermoplastic elastomer are allowed to be compatible with each other by the maleimide contained in the adhesive, the adhesive is cured in a uniformly dispersed state and, further, by using the (meth)acryloyl novolac resin having a phenolic hydroxyl group as the radically polymerizable resin and the aminosilane coupling agent, excellent adhesiveness and connection reliability obtained and, as a result, the anisotropic electrically conductive adhesive of the thermosetting resin type which allows the connection to be performed at an extremely low temperature and for a short period of time and is excellent in adhesiveness, connection reliability, the storage property and the repair property can be obtained.

[0027]

# [Examples]

The present invention is now described in detail with reference to examples and comparative examples.

### [Example 1]

200 parts by weight of a 50% solution of methacryloyl

ent eighte felfete eine en effektion einnes für

phenolic novolac resin having a structure represented by the formula (4) [n/(m+n)=0.7/1; m+n=8] dissolved in methyl ethyl ketone, 5 parts by weight of 1,1,3,3- tetramethyl butyl peroxy 500 parts by weight of a 20% solution of hexanoate, acrylonitrile-butadiene-methacrylic acid copolymer having a structure represented by the formula (5) dissolved in methyl ethyl ketone, 350 parts by weight of a 20% solution of diaminodiphenyl methane-type bismaleimide having a structure represented by the formula (6) dissolved in tetrahydrofuran, 3 parts by weight of 3-aminopropy1 triethoxy silane and 7 parts by weight of Ni/Au-plated polystyrene particles were mixed to be evenly dispersed. The resultant mixture was cast on polyethyleneterephthalate film treated with a mold parting agent with a thickness of 45  $\mu m$  on a dry basis and, then, dried, to thereby obtain an anisotropic electrically conductive adhesive.

[0028]

[Chemical 4]

(4)

[0029]

[Chemical 5]

(5)

(1: 27 wt%, n: 4.0 mol%, molecular weight: 100,000)
[0030]
[Chemical 6]

(5)

[0031]

[Example 2]

An anisotropic electrically conductive adhesive was obtained in a same manner as in Example 1 except that 10 parts by weight of 3-aminopropyl triethoxy silane was used.
[0032]

[Example 3]

An anisotropic electrically conductive adhesive was obtained in a same manner as in Example 1 except that 3 parts by weight of 2-aminoethyl aminomethyl trimethoxy silane was used in place of 3-aminopropyl triethoxy silane.

[0033]

[Example 4]

An anisotropic electrically conductive adhesive was obtained in a same manner as in Example 1 except that 3 parts by weight of 2-aminoethyl aminomethyl trimethoxy silane was used in addition to 3 parts by weight of 3-aminopropyl triethoxy silane.

[0034]

### [Example 5]

An anisotropic electrically conductive adhesive was obtained in a same manner as in Example 1 except that 200 parts by weight of a 50% solution of methacryloy1 phenolic novolac resin having a structure represented by the formula (4) [n/(m+n)=0.5/1; m+n=8] dissolved in methyl ethyl ketone was used.

[0035]

# [Example 6]

An anisotropic electrically conductive adhesive was obtained in a same manner as in Example 1 except that 140 parts by weight of a 50% solution of methacryloyl phenolic novolac resin having a structure represented by the formula (4) [n/(m+n)=0.7/1; m+n=8] dissolved in methyl ethyl ketone and 30 parts by weight of trimethylolpropane triacrylate were used. [0036]

#### [Example 7]

An anisotropic electrically conductive adhesive was obtained in a same manner as in Example 1 except that 200 parts by weight of a 50% solution of a saturated copolymerized polyester (molecular weight: 25,000; softening point: 120°C) as a thermoplastic elastomer dissolved in methyl ethyl ketone was used.

[0037]

# [Example 8]

An anisotropic electrically conductive adhesive was obtained in a same manner as in Example 1 except that 500 parts by weight of a 20% solution of an epoxidized styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer as a thermoplastic elastomer dissolved in methyl ethyl ketone was used.

[8800]

### [Example 9]

An anisotropic electrically conductive adhesive was obtained in a same manner as in Example 1 except that 4,4'-diaminodiphenyl methane-modified bismaleimide having a structure represented by the formula (7) was used in place of diaminodiphenyl methane-type bismaleimide.

[0039]

[Chemical 7]

**(7)** 

(in the formula, n=1 to 10)

[0040]

# [Comparative Example 1]

An anisotropic electrically conductive adhesive was obtained in a same manner as in Example 1 except that 3-aminopropyl triethoxy silane was removed.

[0041]

# [Comparative Example 2]

An anisotropic electrically conductive adhesive was obtained in a same manner as in Example 1 except that 0.1 part by weight of 3-aminopropyl triethoxy silane was used.

[0042]

### [Comparative Example 3]

An anisotropic electrically conductive adhesive was obtained in a same manner as in Example 1 except that 33 parts by weight of 3-aminopropyl triethoxy silane was used.

[0043]

# [Comparative Example 4]

An anisotropic electrically conductive adhesive was obtained in a same manner as in Example 1 except that 3 parts by weight of vinyl trimethoxy silane was used in place of 3-aminopropyl triethoxy silane.

[0044]

#### [Comparative Example 5]

An anisotropic electrically conductive adhesive was obtained in a same manner as in Example 1 except that 3 parts by weight of  $\gamma$ -methacryloxy propyl trimethoxy silane was used in place of 3-aminopropyl triethoxy silane.

[0045]

#### [Comparative Example 6]

An anisotropic electrically conductive adhesive was obtained in a same manner as in Example 1 except that 200 parts

by weight of a 50% solution of a cresol novolac-type vinyl ester having a structure represented by the formula (8) dissolved in methyl ethyl ketone was used in place of methacryloyl phenolic novolac resin [n/(m+n)=0.7/1; m+n=8].

[0046]

[Comparative Example 7]

An anisotropic electrically conductive adhesive was obtained in a same manner as in Example 1 except that 140 parts by weight of a 50% solution of a cresol novolac-type vinyl ester having a structure represented by the formula (8) dissolved in methyl ethyl ketone and 30 parts by weight of trimethylol propane were used in place of methacryloyl phenolic novolac resin [n/(m+n)=0.7/1; m+n=8].

[0047]

[Chemical 8]

(8)

(in the formula, n=5)
[0048]

Materials used in the examples and comparative examples are shown in Table 1, while the compositions and the evaluation results of adhesion forces, connection reliability and the storage property are shown in Tables 2 and 3.

[0049]

and the profit has been than the state of the control of the section of the secti

# [Table 1]

## Table 1

|   |    | Material name  |                                       | n/(m+n) | m+n      |
|---|----|--|---------------------------------------|---------|----------|
| Radically polymerizable resin   | G  | The state of the s | Formula (4)                           | 0.7/1   | .8       |
|   | Н  | Methacryloyl phenolic novolac resin  |                                       | 0.5/1   | 8        |
|   | 1. | Cresol novolac-type vinyl ester  | Formula (8)                           | -       |          |
|   | J  | Trimethylol propane triacrylate  |                                       | _       | <u> </u> |
| Organic peroxide  |    | 1,1,3,3-tetramethyl butyl peroxy-2-ethylhexanoate  |                                       |         |          |
| Thermoplastic elastomer   | K  | Acrylonitrile-butadiene-methacrylic acid copolymer   | Formula (5)                           | 1       |          |
|   | L  | Saturated copolymerized polyester  |                                       | 1       |          |
| •   |    | moleculer weight: 25,000 softening point: 120°C  |                                       |         |          |
|   | М  | Epoxidized styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer   | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | 1       |          |
| Electrically conductive particle  |    | Ni/Au-plated polystyrene particle  |                                       | 1       |          |
|   |    | average particle size: 5 μm  |                                       | `       |          |
| Maleimide   | N  | Diaminodiphenyl propane-type bismaleimide  | Formula (6)                           |         |          |
|   | 0  | 4,4'-diaminodiphenyl methane-modified bismaleimide   | Formula (7)                           | i       |          |
| Aminosilane coupling agent  | Р  | 3-aminopropyl triethoxy silane   |                                       | 1       |          |
|   | Q  | 2-aminoethyl aminomethyl trimethoxy silane   |                                       |         |          |
|   | R  | 3-aminopropyl trimethoxy silane  |                                       | 1       |          |
| Vinyl silane coupling agent   |    | Vinyl trimethoxy silane  |                                       | 1       |          |
| Methacrylic silane coupling agent γ-methacryloxy propyl trimethoxy silane |    |  |                                       |         |          |

# [Table 1]

# Table 1

|                                   |   | Material name  |             | n/(m+n) | m+n |
|-----------------------------------|---|--|-------------|---------|-----|
| Radically polymerizable resin     | G | Methacryloyl phenolic novolac resin                          | Formula (4) | 0.7/1   | 8   |
|                                   | Н | Methacryloyl phenolic novolac resin                          |             | 0.5/1   | 8   |
|                                   |   | Cresol novolac-type vinyl ester                              | Formula (8) | _       | -   |
|                                   | J | Trimethylol propane triacrylate                              |             | -       | -   |
| Organic peroxide                  |   | 1,1,3,3-tetramethyl butyl peroxy-2-ethylhexanoate            |             |         |     |
| Thermoplastic elastomer           | K | Acrylonitrile-butadiene-methacrylic acid copolymer           | Formula (5) |         |     |
|                                   | L | Saturated copolymerized polyester                            |             | 1       |     |
|                                   |   | moleculer weight: 25,000 softening point: 120°C              |             |         |     |
|                                   | M | Epoxidized styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer |             | 1       |     |
| Electrically conductive particle  |   | Ni/Au-plated polystyrene particle                            |             | 1       |     |
|                                   |   | average particle size: 5 μm                                  |             |         |     |
| Maleimide                         | N | Diaminodiphenyl propane-type bismaleimide                    | Formula (6) | 1       |     |
|                                   | 0 | 4,4'-diaminodiphenyl methane-modified bismaleimide           | Formula (7) | 1       |     |
| Aminosilane coupling agent        | Р | 3-aminopropyl triethoxy silane                               |             | 1       |     |
|                                   | Q | 2-aminoethyl aminomethyl trimethoxy silane                   |             | 1       |     |
|                                   | R | 3-aminopropyl trimethoxy silane                              |             | 1       |     |
| Vinyl silane coupling agent       |   | Vinyl trimethoxy silane                                      |             | 1       |     |
| Methacrylic silane coupling agent |   | γ-methacryloxy propyl trimethoxy silane                      |             | 1       |     |

[0050]

[Table 2]

Table 2

|                         |        |  |         |         |         |         | Example | <del>~~~~~~~</del> |         | <del></del> |         |
|-------------------------|--------|--|---------|---------|---------|---------|---------|--------------------|---------|-------------|---------|
|                         |        |  | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6                  | 7       | 8           | 9       |
| Radically polymerizable | G      | 50% solution of methyl ethyl ketone    | 200     | 200     | 200     | 200     |         | 140                | 200     | 200         | 200     |
| resin                   | Н      | 50% solution of methyl ethyl ketone    |         |         |         |         | 200     |                    |         | ٠           |         |
|                         | Ī      | 50% solution of methyl ethyl ketone    |         |         |         |         |         |                    |         |             | -       |
|                         | J      |  |         |         |         |         |         | 30                 |         |             |         |
| Organic peroxid         | le     |  | 5       | 5       | 5       | 5       | 5       | 5                  | 5       | 5           | 5       |
| Thermoplastic elastomer | K      | 20% solution of methyl ethyl ketone    | 500     | 500     | 500     | 500     | 500     | 500                |         |             | 500     |
|                         | L      | 50% solution of methyl ethyl ketone    |         |         |         |         |         |                    | 200     |             |         |
|                         | М      | 20% solution of<br>methyl ethyl ketone |         |         |         |         |         |                    |         | 500         |         |
| Electrically cond       | uctiv  |  | 7       | 7       | 7       | 7       | 7       | 7                  | 7       | 7           | 7       |
| Maleimide               | N      | 20% solution of tetrahydrofuran        | 350     | 350     | 350     | 350     | 350     | 350                | 350     | 350         |         |
|                         | 0      | 20% solution of tetrahydrofuran        |         |         |         |         |         |                    |         |             | 350     |
| Aminosilane             |        | P                                      | 3       | 10      | ••      | 3       | 3       | 3                  | 3       | 3           | 3       |
| coupling agent          |        | Q                                      |         |         |         | 3       |         |                    |         |             |         |
|                         |        | R                                      |         |         | 3       |         |         |                    |         |             |         |
| Vinyl silane cou        | pling  | agent                                  |         |         |         |         |         |                    |         |             |         |
| Methacryl silane        | e coup | oling agent                            |         |         |         |         |         |                    |         |             |         |
| (E)/{(A)+(B)+(C         |        |  | 1.1/100 | 3.6/100 | 1.1/100 | 2.2/100 | 1.1/100 | 1.1/100            | 1.1/100 | 1,1/100     | 1.1/100 |
| Adhesion force          |        | Initial                                | 1000    | 1400    | 1100    | 1400    | 1200    | 1000               | 900     | 1000        | 1300    |
| (g/cm)                  |        | After treatment                        | 900     | 1200    | 900     | 1100    | 1000    | 800                | 800     | 1000        | 1100    |
| Connection              |        | Initial                                | 1.1     | 1.2     | 1.1     | 1.2     | 1.3     | 1.1                | 1.2     | 1.2         | 1.1     |
| reliability (Ω)         |        | After treatment                        | 1.2     | 1.4     | 1.2     | 1.3     | 1.4     | 1.3                | 1.3     | 1.4         | 1.2     |
| Storage propert         | у      |  | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0                  | 0       | 0           | 0       |

[0051]

[Table 3]

Table 3

|                        | -          |                     |       |          | Comp        | parative Exa | mple    |         |         |
|------------------------|------------|---------------------|-------|----------|-------------|--------------|---------|---------|---------|
|                        |            |                     | 1     | 2        | 3           | 4            | 5       | 6       | 7       |
| Radically              | G          | 50% solution of     | 200   | 200      | 200         | 200          | 200     |         |         |
| polymerizable resin    |            | methyl ethyl ketone |       | 1        |             |              |         |         |         |
|                        | H          | 50% solution of     |       |          |             |              |         |         |         |
|                        |            | methyl ethyl ketone |       | 1        |             | 1            |         |         |         |
|                        | 1          | 50% solution of     |       |          |             |              | ,       | 200     | 140     |
|                        |            | methyl ethyl ketone | _     | }        |             |              |         |         |         |
|                        | J          |                     | , ,   |          |             |              |         |         | 30      |
| Organic peroxide       |            |                     | 5     | 5        | 5           | 5            | 5       | 5       | 5       |
| Thermoplastic          | K          | 20% solution of     | 500   | 500      | 500         | 500          | 500     | 500     | 500     |
| elastomer              |            | methyl ethyl ketone |       |          |             |              |         |         |         |
|                        | L          | 50% solution of     | **    |          |             |              |         |         |         |
|                        |            | methyl ethyl ketone |       |          |             |              |         |         |         |
|                        | M          | 20% solution of     |       |          |             |              | ··      |         |         |
|                        | ]          | methyl ethyl ketone |       | 1        |             |              |         |         |         |
| Electrically conductiv | e parl     | licle               | 7     | 7        | 7           | 7            | 7       | 7       | 7       |
| Maleimide              | N          | 20% solution of     | 350   | 350      | 350         | 350          | 350     | 350     | 350     |
|                        |            | tetrahydrofuran     |       |          |             |              |         |         |         |
|                        | 0          | 20% solution of     |       |          | , , , , , , |              |         |         |         |
|                        | 1.         | tetrahydrofuran     |       |          |             |              |         |         |         |
| Aminosilane coupling   | 1          | P                   |       | 0.1      | 33          |              | ,       | 3       | 3       |
| agent                  |            | Q                   |       |          |             |              |         |         |         |
|                        |            | R                   |       |          |             |              |         |         |         |
| Vinyl silane coupling  | agent      |                     | *     |          |             | 3            |         |         |         |
| Methacryl silane cou   | pling a    | agent               |       |          |             |              | 3       |         |         |
| (E)/{(A)+(B)+(C)+(D)   |            |                     | 0/100 | 0.04/100 | 12/100      | 1.1/100      | 1.1/100 | 1.1/100 | 1.1/100 |
| Adhesion force (g/cm   |            | Initial             | 500   | 500      | 1500        | 600          | 500     | 600     | 500     |
| ,0                     |            | After treatment     | 200   | 300      | 600         | 300          | 300     | 500     | 400     |
| Connection reliability | <b>(Ω)</b> | Initial             | 1.2   | 1.2      | 2.4         | 1.3          | 1,2     | 1.2     | 1.2     |
|                        | \ <i>,</i> | After treatment     | 1.4   | 1.3      | open        | 1.4          | 1.3     | 1.4     | 1.3     |
| Storage property       |            |                     | 0     | 0        | X           | 0            | 0       | 0       | 0       |

[0052]

#### 1. Preparation of Test Sample

As for a material to be adhered, a TCP (pitch: 0.30 mm; number of terminals: 60) which comprises a tin-plated (thickness of tin: 0.5 μm) copper foil/ polyimide=25/75 μm, and a PCB (pitch: 0.30 mm; number of terminals: 60) which comprises a gold flash-plated four-layer board (FR-4) (thickness: 0.8 mm) having inner and outer layers made of copper foil (thickness: 18 μm) were employed.

#### 2. Test Method of Adhesion Force

The sample was adhered in a compression manner under a pressure of 30 kg/cm<sup>2</sup> for 15 seconds at a temperature of 130°C and, then, evaluated by a 90° peeling test.
[0054]

#### 3. Method for Measuring Connection Reliability

Connection resistance was measured at each time the sample was freshly prepared and it was left to stand for 100 hours at a temperature of 85°C and a humidity of 85%. When the connection resistance was unable to be measured, the sample was evaluated as electric conduction failure (OPEN).

[0055]

#### 4. Method for Measuring Storage Property

After the anisotropic electrically conductive adhesive was stored for two weeks in an atmosphere of 25°C, it was applied

to the sample and was adhered thereto in a compression manner under a pressure of 30 kg/cm<sup>2</sup> for 15 seconds at a temperature of 130°C and, then, connection resistance was measured. When the value thereof was 1.5  $\Omega$  or less, the value thereof was marked with a large circle (O), while, when the value thereof was 1.5  $\Omega$  or more, the value thereof was marked with a cross (X). [0056]

[Advantage of the Invention]

By using the anisotropic electrically conductive adhesive according to the present invention, connection of a fine circuit electrode can be attained at a temperature as low as approximately 130°C. Further, the anisotropic electrically conductive adhesive which is excellent in workability and a long-term reliability can be obtained.

| Continued | from | the | first | page |
|-----------|------|-----|-------|------|
|-----------|------|-----|-------|------|

| ( | 51 | ) Int.   | Cl - ' | ' Identification     | Mark    |
|---|----|----------|--------|----------------------|---------|
| ١ |    | <i>,</i> |        | Tacife TTT Teac Toll | TACE TO |

H01B 1/20 //C09J 4/14

F1

H01B 1/20 E



# 中华人民共和国国家知识产权局

| 邮政编码: 100020                            |                        |                   | 发文日期:  |
|---|------------------------|-------------------|--|
| , , ,                                   | 区光华路 1 号嘉里中心北楼 30 层    |                   |  |
| . , ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,, |                        |                   | DE   |
|   | 北京市金杜律师事务所             |                   |  |
|   | 王茂华                    |                   | 144-15/-   |
|   |                        |                   |  |
| 申请号: 02106                              | 6611.6                 |                   |  |
|   |                        |                   |  |
| 申 请 人:                                  | 株式会                    | 社日立制作用            | f  |
| 发明名称:                                   | 液晶                     | 显示装置              | ,  |
|   | 第一次审查意见                | <br>.通知书          |  |
| 。 [7] 经出货上程用的办金                         | 请求,根据专利法第 35 条第 1 款的规定 | 솔취무장 E성           | R 发明去利由诸进行25届审查。   |
|   | 第2款的规定,国家知识产权局决定自行。    |                   |  |
| 2. 区 申请人要求以其在:                          |                        | A3 11 KE/X 93 4 1 | 0 - 1 - M3 VCC 12  |
| 2. 🔼 中语八安水以共在。                          |                        |                   |  |
| JP                                      | 专利局的申请日 2001年2月28日     | <del></del>       |  |
|   | 专利局的申请日                | 为优先权日,            |  |
|   | 专利局的申请日                | 为优先权日,            |  |
| ·                                       | 专利局的申请日                | 为优先权日,            |  |
| ▽ 申请人已经提交了名                             | 原申请国受理机关证明的第一次提出的名     | 在先申请文件的           | 副本。  |
|   | 间申请国受理机关证明的第一次提出的在分    |                   |  |
| —<br>提出优先权要求。                           |                        |                   |  |
| 3. □ 申请人于年                              | 月日和年月日提交了修改文件          | - •               |  |
|   | _年月日提交的不符合实施细则         | J第 51 条的规定        | <b>Z</b> ;   |
| ·                                       | _年月日提交的不符合专利法第         | 育33条的规定。          | •  |
| 4. 🛛 审查是针对原始申请                          | f文件进行的。                |                   |  |
| □ 审查是针对下述申请                             | <b>扩</b> 文件进行的:        |                   |  |
| 说明书                                     | 申请日提交的原始申请文件的第         | 页:                |  |
|   | 年月日提交的第页:              | 年月日               | 提交的第页:   |
|   | 年月日提交的第页:              | 年月日:              | 提交的第 <sub>———</sub> 页;   |
| 权利要求                                    | 申请日提交的原始申请文件的第         | _项;               |  |
|   | 年月日提交的第项:              | 年月日:              | 提交的第 <sub></sub> 项;  |
| •                                       | 年月日提交的第项;_             | 年月日:              | 提交的第二项;  |
| 附图                                      | 申请日提交的原始申请文件的第         | _页;               | A CONTRACTOR OF THE PARTY OF TH |
|   | 年月日提交的第页: _            | 年月日               | 握交的第三人类  |
|   | 年月日提交的第页:_             | 年月日               | <b>提交的第</b> 页  |
| 说明书摘要                                   | □申请日提交的: □             | ]年月               | 日提交的:  |
| 捣要附图                                    | □申请日提交的: □             | ]年月               | 日提文的。  |
| 5. 🗌 本通知书是在朱进行                          | <del></del>            |                   | The second second  |
| ☑ 本通知书是在进行                              |                        |                   | The state of the s |
|   | 讨比文献(其编号在今后的审查过程中继终    | 焚沿用):             |  |



# 中华人民共和国国家知识产权局

| 编号 | 文件导或名称          | 公 开 日 期<br>(或抵触申请的申请日) |
|----|-----------------|------------------------|
| 1  | US6, 195, 148B1 | 2001. 2. 27            |
| 2  | JP11-209713A    | 1999. 8. 3             |
| 3  |                 |                        |
| 4  |                 |                        |

|      | 1    | US6, 195, 148B1  | 2001. 2. 27  |
|------|------|--|--|
|      | 2    | JP11-209713A   | 1999. 8. 3   |
|      | 3    |  |  |
|      | 4    |  |  |
| j. T | 审查的  | 的结论性意见:  | ·  |
| (    | ] 关  | 于说明书。  |  |
| _    |      | □ 申请的内容属于专利法第5条规定的不投予专利权的范围。   |  |
|      |      | □ 说明书不符合专利法第 26 条第 3 款的规定。   |  |
|      |      | □ 说明书不符合专利法第 33 条的规定。  | ·  |
|      |      | □ 说明书的撰写不符合实施细则第 18 条的规定。  |  |
| ſ    | ⊠ *  | 是于权利要求书:   |  |
|      | ^    | [] 权利要求不具备专利法第 22 条第 2 款规定的新颖性。  |  |
|      |      | □ 权利要求不具备专利法第 22 条第 3 款规定的创造性。   |  |
|      |      | □ 权利要求   |  |
|      |      | 权利要求属于专利法第 25 条规定的不授予专利权的范围。   |  |
|      |      | ☑ 权利要求 3,9 不符合专利法第 26 条第 4 款的规定。   |  |
|      |      |  | 款的规定。  |
|      |      | □ 权利要求   |  |
|      | هدي  | (_) 权利要求   |  |
| 7    |      |  |  |
|      | _    | 上述结论性意见,审查员认为:   | •  |
|      |      | P诸人应按照通知书正文部分提出的要求,对申诸文件进行修改。  | **************************************   |
|      |      | 申请人应在意见陈述书中论述其专利申请可以被授予专利权的理由,并对通知书正<br>************************************ | 文的几个1850的个何后然还之处   |
|      | _    | 性行修改,否则将不能授予专利权。   | The time of the Company of the Compa |
|      | _    | ·利申请中没有可以被投予专利权的实质性内容,如果申请人没有陈述理由或者陈述  | 还程田小允分,其甲谓将被驳回。  |
|      |      |  |  |
|      |      | 人应注意下述事项:  |  |
| (    |      | 根据专利法第 37 条的规定,申请人应在收到本通知书之日起 <b>的</b> 个月内陈述                                 | <b>『</b> 念见,如果申请人无正当理由逾  |
|      |      | 切不答复,其申请将被视为撤回。  |  |
|      |      | 申谪人对其申请的修改应符合专利法第 33 条的规定,修改文本应一式两份,其格式                                      |  |
| (    | 3) = | 申请人的意见陈述书和/蚁修改文本应邮寄或递交给国家知识产权局专利局受理处   | ,凡朱邮奇或递交给受理处的文   |
|      | 4    | 件不具备法律效力。  |  |
| (    | 4) 3 | 未经预约,申请人和/实代理人不得前来因家知识产权局专利局与审查员举行会晤。  | •  |
| 9.   | 本道领  | 知书正文部分共有 3 页,并附有下述附件:  |  |
|      |      | 间用的对比文件的复印件共 <u>2</u> 份22页。  |  |
|      | 审查_  | <u>5 部 6 室</u> 审查员签章: 560b 完成  | 日期 2004-06-14  |



申请号: 02106611.6

第一次审查意见通知书正文

### 第一次审查意见通知书正文

本申请涉及一种液晶显示装置。经审查,现提出如下审查意见。

本申请包括多项独立权利要求,而多项独立权利要求之间不符合专利法第 31 条第 1 款有关单一性的规定,具体理由如下。

1、独立权利要求 1、3-9、11-14 分别请求保护一种液晶显示装置, 这些独立权利要求之间共同具有的技术特征为:液晶显示板;配置 在液晶显示板近旁的印刷电路板; 配置在液晶显示板和印刷电路板 之间的半导体器件; 以及将半导体器件的端子与印刷电路板的端子 连接的各向异性导电膜。而对比文件 1(US6.195.148B1)公开了一 种液晶显示装置,其中(参见说明书第 18 栏第 35 行至第 19 栏第 59 行,以及图 26)该液晶显示装置包括液晶显示板(PNL),配置在 液晶显示板(PNL)旁边的印刷电路板(PCB),以及配置在液晶 显示板(PNL)与印刷电路板(PCB)之间的薄膜载体封装半导体 器件 TCP。虽然对比文件 1 中没有具体限定用各向异性导电膜连接 半导体器件的端子与印刷电路板的端子,不过对比文件 2 (JP11-209713A) 具体披露了在液晶显示装置中可采用各向异性导电膜连 接液晶显示板与载体封装半导体器件 TCP,或者用各向异性导电膜 连接 TCP 与印刷电路板。由此可见,权利要求 1、3-9、11-14 之间 不存在对现有技术作出贡献的相同或相应的技术特征,不符合专利 法第 31 条第 1 款有关单一性的规定。

2、独立权利要求 10 请求保护一种液晶显示装置的制造方法,独立权利要求 1、3-9、11-14 分别请求保护一种液晶显示装置。权利要求 10 与权利要求 1、3-9、11-14 之间共同具有的技术特征为:液晶显

砂線 躰

示板: 配置在液晶显示板近旁的印刷电路板; 配置在液晶显示板和 印刷电路板之间的半导体器件,以及将半导体器件的端子与印刷电 路板的端子连接的各向异性导电膜。基于与上述相同的理由,权利 要求 10 与权利要求 1、3-9、11-14 之间也不符合专利法第 31 条第 1 款有关单一性的规定。

由于多项独立权利要求之间缺乏单一性,本通知书中不对各权 利要求的专利性进行评述,申请人首先应当将本申请限定为一项发 明。

在此基础上,为了节约程序和便于申请人对申请文件的修改, 现一并提出本申请中存在的其他缺陷。

A、权利要求 3 中"...分开距离在 0.02mm 或以下"在说明书中 并没有述及,也不能从说明书的描述和说明书附图直接导出,从而 权利要求 3 得不到说明书的支持,不符合专利法第 26 条第 4 款的规 定。

B、权利要求 9 中"包含在连接所述液晶显示板的端子和所述多 个半导体器件的各个端子的各向异性导电膜内的焊球的大小,比包 含在连接所述印刷电路板和所述多个半导体器件的各个端子的各向 异性导电膜内的焊球的大小要大"在说明书中没有相应的表述,相 反,说明书第 11 页中间部分提到"包含在连接液晶显示板 PNL 和 视频信号驱动电路 He 的端子的各向异性导电膜 ACF 中的焊球的大 小, 小子包含在连接印刷电路板 PCB 和视频信号驱动电路 He 的端 子的各向异性导电膜 ACF 中的焊球的大小"。可见,权利要求 9 得 不到说明书的支持,不符合专利法第 26 条第 4 款的规定。

C、权利要求中使用的技术术语存在与说明书描述不一致之处,

如权利要求中的薄膜载体型(film carrier type)与说明书中的带载体型(tape carrier),申请人需对此进行澄清。

因此,本申请目前不能被授予专利权。申请人应当在本通知书规 定的答复期限内,将本申请限定为一项发明,对于其他发明申请人 可以提交分案申请。

申请人如对申请文件进行修改,应充分注意专利法第 33 条的规定,即任何修改均不得超出原始申请文本的范围。并且在提交修改替换页的同时,还须提交手改本,清楚标明所进行的增加、删除或修改。

如果经修改或意见陈述后,本申请依然存在上述缺陷,则依照专利法第 38 条的规定,本申请将被驳回。

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

| Defects in the images include but are not limited to the items checked: |
|---|
| BLACK BORDERS   |
| ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES                                 |
| ☐ FADED TEXT OR DRAWING   |
| ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING                                  |
| SKEWED/SLANTED IMAGES   |
| ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS                                  |
| ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS  |
| ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT                                   |
| ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY                 |
| OTHER.  |

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.